

特願昭 46-14875 ⑪特開昭 47-23443
 ⑬公開昭47.10.12 (全 10 頁)
 審査請求 無

特 許 願

昭和 46 年 3 月 10 日

(2000円) 佐々木 学 殿

特許庁長官 佐々木 学 殿
 1. 発明の名称 エンカ 塩化ビニル系樹脂組成物

2. 発明者

住 所 西宮市扇子ヶ口町 8 の 3-2

氏 名 朝 間 佐 義
 (ほか 2 名)

3. 特許出願人

郵便番号 530
 住 所 大阪市北区中之島3丁目3番地
 名 称 (094) 塩化化学工業株式会社
 代表者 井 上 徳 治

4. 代理人

郵便番号 530
 住 所 大阪市北区中之島3丁目3番地
 氏 名 塩化化学工業株式会社内
 (6932) 助理士 浅野 真一
 (他 1 名)

明 確 す

1. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a) ポリ塩化ビニル塊は、少なくとも 80% (重量% 以下同じ) の塩化ビニルとこれと共重合可能な单量体との共重合体、または複塩化ポリ塩化ビニル 100 部 (重量部、以下同じ) と、(b) メタクリル酸メチル (1) 50~99 部をまづ乳化重合し、その生成单合体ラグックスの存在下に、アクリル酸エスチルまたはメタクリル酸エスチル (メタクリル酸メチルを除く) 部の優位置と、メタクリル酸メチル 1 部の劣位置と、さらに (c) と共重合可能な他の单量体の单量体 (d) の单量体と、 (e) 合計量の 2.0% 以下量とからなる单量体混合物 (f) 5.0~1 部を添加重合させて得られる二段重合物 0.1~100 部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

府内整理番号

7016 48
 6348 45
 6348 45
 6653 45



⑫日本分類

250C121.8
 260E162.21
 260E162
 260A1

BEST AVAILABLE COPY

2. (a) ポリ塩化ビニル塊は、少なくとも 80% の塩化ビニルとこれと共重合可能な单量体との共重合体。または複塩化ポリ塩化ビニル 100 部と、(b) メタクリル酸メチル (1) 50~99 部と、(c) アクリル酸エスチルまたはメタクリル酸エスチル (メタクリル酸メチルを除く) 部の優位置と、メタクリル酸メチル (d) の劣位置と、さらに (e) と共重合可能な他の单量体 (f) の单量体と、 (g) 合計量の 2.0% 以下量とからなる单量体混合物 (h) 5.0~1 部とを (i) 1 部にラグックス状態で混合した後、液化させて得られた混合物 (j) 0.1~100 部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

3. 発明の詳細を説明

本発明は、加工性、物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物に関するものである。詳しくは、

塩化ビニル系樹脂と、ポリメタクリル酸メチルとアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル(メチルエステルを除く)よりなる群より選ばれたモノマーの優位量とメタクリル酸メチルの劣位量との共重合体とを主要な成分として含み、特別に調製された塩化ビニル系樹脂組成物に関するものである。

ポリ塩化ビニルは、物理的性質、化学的性質に優れているため、広く使用されているが、加工適度が熱分解温度に近く、しかも溶融状態になるまでの時間が長いために、加工が難かしいという欠点を持つている。又押出成形などによる表面状態カレンダー加工などによる熔融物の表面状態と製品の2次加工性などが良くないという欠点がある。

これらの欠点を克服しようとする多くの技術が知られている。その大半は、可塑剤の添加、塩化ビニルに他のモノマーを共重合する、あるいは求

-3-

融粘度を上昇させようとする樹脂組物も知られているが、これらは少量の使用によつても、未ゲル化物(フィッシュ・アイとも呼ばれる)を残し、製品外観を全く損つてしまう。

塩化ビニル系樹脂の本来持つている長所といふる能性質を残す、かつできうれば製品の表面状態、2次加工性等の欠点を克服して塩化ビニル系樹脂のゲル化を使遁し、加工性の優れた組成物を提供するととに本発明の意義がある。

本発明組成物は、

1.(a)ポリ塩化ビニル或は、少なくとも90% (重量%以下同じ)の塩化ビニルとこれと共に重合可能な单量体との共重合体、または後塩化ポリ塩化ビニル100部(重量部、以下同じ)と、(b)メタクリル酸メチル(1)5.0~99部をまで乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下に、アクリル酸エステルまたはメ

リ塩化ビニルに他の樹脂様物を混合する等である。しかし、これらにはいずれも欠点がある。詳しくはポリ塩化ビニル固有の優れた物理的・化学的性質を保持したままで、加工性を充分向上することができないという点である。例えば、可塑剤の添加または塩化ビニルに他のモノマーを共重合した場合には、その物理的性質が大きく変化してしまつ。またポリ塩化ビニルに他の樹脂様物を混合するものの多くは、ポリ塩化ビニルの熔融粘度を低下させ、よつて加工温度を低下させうることを要点としているが、これらのものは見掛け上はポリ塩化ビニルの流动性を向上させるけれども、流动性によつて乳化エチルギーが消費されるためにポリ塩化ビニルのゲル化が不充分に残つてしまつ。したがつて見掛け上透明な状態の製品となつても、その物理的性質は充分にゲル化されたポリ塩化ビニルに比べ劣ることになる。他方ポリ塩化ビニルの熔

-4-

タクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)(b)の優位量と、メタクリル酸メチル(b)の劣位量と、さらにも、(b)と共重合可能な他の樹の单量体(c)の单量体と、(b)、(c)合計量の20%以下量とからなる单量体混合物(1)5.0~1部を添加重合させて得られる二重重合物(1)1~100部とを配合してなる加工性・物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂成物。

2.(a)ポリ塩化ビニル或は、少くとも80%の塩化ビニルとこれと共に重合可能な单量体との共重合体、または後塩化ポリ塩化ビニル100部と、(b)乳化重合で得られたポリメタクリル酸メチル(1)5.0~99部と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)(b)の優位量と、メタクリル酸メチル(b)の劣位量と、さらにも、(b)と共重合可能な他の樹の单量体(c)の单量体と、(b)、(c)

-5-

-6-

合計量の20%以下量とからなる单量体混合物を乳化重合させて得られた共重合体(50)～1部とを(1)(4)共にラテックス状態で混合した後、凝固させて得られた混合体混合物(1)～100部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂混合物。

である。

以下にその詳細を説明する。

本発明組成物の構成成分の一つである(4)由分母ち塩化ビニル系樹脂は、ポリ塩化ビニルまたは、塩化ビニル80部以上とこれと共重合可能なモノマーの一極または二極以上との共重合体または、共重合化ポリ塩化ビニルをいう。これらは単独でまたは二種以上を併用することができます。

本発明組成物の構成成分の他の一つである側成分を得るには以下の2種の方法が有効である。

1. メタクリル酸メチルを主づ乳化重合させの

-7-

合物)、例各を別々に乳化重合して得られたポリメタクリル酸メチルとアクリル酸エチル等を主成分とする共重合体を凝固後粉状で混合する方法(粉末混合物)等はいずれも加工性、透明性に欠点をもつていた。

最終の目的塩化ビニル系樹脂混合物の中で側成分の樹脂組織構造がどの様に影響しているのかは未だ詳細には不明であるが、軟化温度の高いポリメタクリル酸メチルの微粒子の間際に軟化温度が低く軟いアクリル酸エチル等を主成分とする共重合体が微粒子状で封入している状態のものが塩化ビニル系樹脂と混合されたときにゲル化時間を遅くし末ゲル化物をなくす効果があるのであると思われる。この間の事項は第1表、第2表に具体的に実験結果で示す。

二段重合物又は重合体混合物(4)の構成要素(4)の原料となる(4)成分アクリル酸エチルおよびメタ

クリル酸エチル又はメタクリル酸エチル(メタクリル酸メチルを除く)を主成分とする单量体混合物を添加重合する(二段重合物)。

2. 乳化重合で得られたポリメタクリル酸メチルと乳化重合で得られたアクリル酸エチル又はメタクリル酸エチル(メタクリル酸メチルを除く)を主成分とする共重合体をラテックス状態で混合した後凝固する(ラテックス状態での高分子混合物)。

上記以外の対照方法例えば(4)成分の構成全单量体を一起してランダム共重合させる通常の重合方法(ランダム重合物)、又はアクリル酸エチル又はメタクリル酸エチル(メタクリル酸メチルを除く)を主成分とする单量体混合物を乳化重合し、その生成高分子ラテックスの存在下にメタクリル酸メチルを添加重合させる方法(逆二段重

-8-

クリル酸エチル(メタクリル酸メチルを除く)としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ヒドロキシル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2エチルヘキシル、アクリル酸クロロエチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸カーボン酸メチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸クロロエチル等が使用される。

これらは単独でまたは、二種以上併せ用いられる。最も好ましいのは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ヒドロキシル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸カーボン酸メチルを用いた場合である。

側成分中の側に用いられる(4)および側の構成比を変更することなく、その成分の一部をこれらと共に重合する他の单量体(6)で置き換えることは可能である。他の单量体としては、本発明組成物の最

-9-

-10-

所を減じないようするため、即の構成要素の20%以下が適当しい。そのような单量体としては、例えば、不饱和ニトリル(アクリロニトリル、メタクリロニトリル等)ビニルエスチル(酢酸ビニル、ラバオクチルビニル等)および1分子中に2ヶ以上の二重結合をもつ单量体(モノ、ジ、トリ等)アリエチレンクリコールジメタクリル酸エスチル等)其他である。

二段重合物又は重合体混合物例は、ある程度以上の重合度を持つている方が、塩化ビニル系樹脂と混合した場合有利である。その重合度は、一般に塩化ビニル系樹脂の組成および重合度とも関連があるが、0.47/100mペンゼン溶液50℃で測定した比粘度が0.1以上、好ましくは0.5以上が有利である。

二段重合物又は重合体混合物例の構成要素の一つである即メタクリル酸メチルのみを塩化ビ

-11-

がかなり多い。

また、即の共重合物のみを塩化ビニル系樹脂と混練すると未ゲル化物はなくなるが半透明ないし不透明な組成物しか得ることができず又ゲル化促進作用もある。

しかるに、本発明により即及び例から構成される二段重合物又はラテックス状態で混合された重合体混合物例を塩化ビニル系樹脂と混練すると上記欠点が解消されゲル化時間が非常に早く未ゲル化物がない、しかも透明性の良い組成物が得られる。また塩化ビニル系樹脂の持つている優れた物理的性質、化学的性質を低下させることがない。そして即成分の添加の結果製品の表面状態は滑かで光沢があり、2次加工において例えば、真空成形時に深絞りし易くなる等の長所が具備される。二段重合物又は重合体混合物例は、塩化ビニル系樹脂(A)100部に対して、0.1~100部を用いる

ニル系樹脂と混練することはよく知られている。しかるに、ポリメタクリル酸メチルは、通常の塩化ビニル系樹脂の加工条件においては、分散が充分にされず、未ゲル化物を非常に多く残してしまう。加工条件を強めてポリメタクリル酸メチルを分散させて未ゲル化物をなくするまで加工を続けると、塩化ビニル系樹脂は熱劣化のため实用に向かなくなる。また、ポリメタクリル酸メチルの重合度を下げて、熱流動性を大きくしたものは、塩化ビニル系樹脂との混練で未ゲル化物の残存はなくなるけれども、塩化ビニル系樹脂の加工性改良効果はさつたくなく、ゲル化促進作用および透明の表面状態、2次加工性は改良されない。

又メタクリル酸メチルにアクリル酸エスチルや他のメタクリル酸エスチルを共重合して熱流動性を改良したランダム共重合体では皆改良されているが、やはりゲル化促進効果は少く未ゲル化物

-12-

のが適当である。即成分が100部を超えると難燃性、耐熱性に劣り、0.1部以下の場合は、優れた加工性を具備する事が実質的になくなるためである。

二段重合物又は重合体混合物例中の構成要素即が例より優位量である場合には、塩化ビニル系樹脂組成物の透明性が低下するので避けたくない。

即の構成要素即はアクリル酸エスチル、またはメタクリル酸エスチル(メチルエスチルを除く)即の優位量と、メタクリル酸メチル即の劣位量、および20%以下の共重合可能な地殻单量体(B)とから構成されるが、塩化ビニル系樹脂(A)およびポリメタクリル酸メチル(D)の両者に対し良い相溶性をもち、かつその軟化温度が両者に比べ、かなり低いことが、未ゲル化物のない、かつゲル化促進性の優れた、ゲル化の良い状態で塩化ビニル系樹脂組成物を得るために有効であつて、即の軟化温

-13-

-14-

度を低く保つたのにその構成成分中で(1)が(1)より優位量必要であり、それが劣位量になると、最終相成物には、未ゲル化物が残存する。

塩化ビニル系樹脂(1)と二段重合物又は重合体混合物(2)の混合のし方は、一般に行なわれている方法に従い、制限はない。

二段重合物又は重合体混合物(2)の構成要素(1)及び(2)を得るために実施する乳化重合では、乳化剤は通常知られてゐものが使用でき、また重合開始剤としては、水溶性、油溶性およびレドックス系の重合開始剤を使用することができる。重合度は重合調節剤及び遮蔽移動剤等を通常の方法で組み合わせることにより、任意に調節される。

本発明組成物は、通常の加工基底で塩化ビニル系樹脂が示すよりもむしろ高い熔融粘度を示すことを特徴の一つとし、成形されたものの透明性、表面状態の改良、2次加工性に優れ、かつ未ゲル

-15-

せた。さらにはその様、アクリル酸エチル13部、メタクリル酸メチル7部よりなるモノマー混合物を1時間の間に追加した。追加終了後も、そのまま1時間30分内容物を60°Cに保ち、その後冷却した。重合転化率は92.5%であつた。このラテックスを弁筒で壊折機回し、戻過、水洗、乾燥して重合体試料(1)を得た。この重合体試料(1)は、0.4g/100ccベンゼン溶液を30°Cで測定して得た比粘度は1.60であつた。

同様の操作を行なつて、別途試料として重合体試料(2)～(4)を得た。ただし、重合体試料(2)は重合物(1)に該当するメタクリル酸メチルのみを重合させたものであり、重合体試料(3)は重合物(1)に該当するアクリル酸エチル13部とメタクリル酸メチル7部よりなるモノマー混合物を重合させたものである。重合体試料(4)は、重合体試料(1)を調製する重合体を一括混合して重合したランダム共重合物

化物のない、また物理的性質、化学的性質を低下させないことを特徴とする。

得られた塩化ビニル系樹脂組成物は、安定剤、滑剤、耐薬剤強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤等を加え、または加えずに成形に使用することができる。

以下に実例の内容とその効果を実施例によつて示す。

(実施例1)

攪拌器つき反応器に、あらかじめ水に溶解したドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ2部及び過硫酸アンモニウム1部を入れ、さらに水を加えて、水の全量を200部とする。空間部および水中の酸素を除去した後、攪拌しつつ内容物を60°Cに昇温する。これにメタクリル酸メチル80部を4時間の間に追加した。モノマーの追加終了後も加熱攪拌を1時間続け重合を実質的に完結さ

-16-

である。

得られた試料は、ポリ塩化ビニル(平均重合度660)100部、オクチル錠メルカバチド系安定剤1.5部、大豆油の工業中性化物1.5部、ステアリン酸ラテル1.0部および、脂肪酸のポリクリコールエステル0.5部に重合体試料5部を混合し、以下の試験に供した。結果はまとめて表に示す。

第1表

構成成分の構成成分内含	重合物の基準方法の説明	本発明と对照用との比較			
		(1)のモノマー重合物(1)のみ	重合物(2)のみ	重合物(3)と重合物(4)を組み合わせて用いた場合	重合物(1)と重合物(2)を組み合わせて用いた場合
重合物(1)重合物(2)の構成するモノマーの組合せ	重合物(1)のモノマーの組合せ	(1)	(2)	(3)	(4)
重合物(1)重合物(2)の構成するモノマーの組合せ	重合物(1)のモノマーの組合せ	80	100	0	0
重合物(1)重合物(2)の構成するモノマーの組合せ	重合物(2)のモノマーの組合せ	18	0	86	(18)
重合物(1)重合物(2)の構成するモノマーの組合せ	重合物(1)のモノマーの組合せ	7	0	85	(87)

-17-

-18-

重合物中の未の割合		65	—	65	—	—
重合物中の(1)/割合		60/30	100/0	0/100	—	—
加工性 透明性 成形性 の性質	未ゲル化物	なし	未記載	なし	かなり多い	多い
	ゲル化物割合	48	15	10	10	40
	ゲル化の程度	1	2	3	9	4
	全光軸透過率(%)	720	625	24	720	720
	重量(%)	45	(注1)	(注2)	45	45
	半光軸透過率(%)	515	95	0	480	425
TGA(%)		750	550	0	720	620

(注1) 透明板に未ゲル化物が多く、測定が不能

(注2) 透明板が白濁しているため、測定が不能

ここに「加工性」はラバインダー・ラストグラフ試験機を使用し、550°Fの試料を160°Cのニキサ-温度で加工試験を行なつた。

「ゲル化時間」は、加工開始後混練抵抗値が最高を示す時間(分)を示し、短かいほど加工が容易で、ゲル化が早く、またゲル化促進性の良いことを示す。

-19-

いことを示し、「各値」は数字の小さいほど良い。「半光軸透過率」は400nmおよび600nmの可視光線の透過率をそれぞれT400およびT600として分光光度計にて測定した。特にメタクリル酸エチル系樹脂を塩化ビニル系樹脂と混合すると青っぽいにどりを生ずることが多いがそのにどりの深さはT400によって判断することができる。T600の測定値は全光軸透過率とほぼ同じ傾向を示し、透明性を意味する。T400およびT600の値は、それぞれ数字の大きい程良いことを示す。(以下「透明性」については開合、テストベース作製方法、測定方法とも同一)

この結果より、本発明重合体試料(1)は、対照重合体試料(1)、(2)に比べ、「加工性」、「透明性」ともはるかに優れており、本発明試料と同一モノマー組成をもち、混合してランダム共重合物とした対照重合体試料(2)に比べて、「加工性」では特

殊する。また「未ゲル化物」(イフィッシュ・アイとも呼ばれるもの)は混練抵抗値が最高に達した後、10分間混練を続け、充分加工を行なつた試料を取り出し、ロールにて0.3-以下の厚みに左右よう伸びしたシートを肉眼で判定した。「ゲル化の程度」は未ゲル化物判定時の試料のゲル化の程度をその透明感で肉眼判定した。ゲル化が充分に進んでいない塩化ビニル樹脂組成物は内部に空洞があるため、充分な透明感が得られないからである。判定は、数字の小さい程ゲル化の程度が進んでいる。(以下「加工性」については、配合、測定方法、判定方法とも同一)

また「透明性」については、150°Cロールにて5分混練後、160°C、15分プレスを行ない0.1厚みの板を作製した。「全光軸透過率」および「各値」は、JIS K-6714に準じて測定した。「全光軸透過率」は数字の大きい程、透明性の良

-20-

いことを示し、「各値」は数字の小さいほど良い。「半光軸透過率」は400nmおよび600nmの可視光線の透過率をそれぞれT400およびT600として分光光度計にて測定した。特にメタクリル酸エチル系樹脂を塩化ビニル系樹脂と混合すると青っぽいにどりを生ずることが多いがそのにどりの深さはT400によって判断することができる。T600の測定値は全光軸透過率とほぼ同じ傾向を示し、透明性を意味する。T400およびT600の値は、それぞれ数字の大きい程良いことを示す。

(実験例2)

重合物間の調整方法により、塩化ビニル系樹脂と混合した場合にどのような差が現われるかを見るため、次のような試料を作成して、実験例1と同様の試験を行つた。(1)重合体試料(1)を実験例1で測定したデータを参考データとした。この試料は一概にグラフトまたはブロック構造を持つていることが考えられる。

-21-

-22-

(1) 複合体試料(1)を上記(3)のラテックス(1)各々の平均粒子径は、約1000Åを、複合体試料(1)と同一組成になるように、1対2の割合でラテックス(1)をフレンドを行ない、各塊にて全体を共沈殿させて後、水洗、乾燥させたものを試料とした。

(2) 刻板試料として、複合体試料(1)を上記(3)のラテックス(1)を、割々に、液固、乾燥させ、ポリ塩化ビニルとほぼ同じ組成分布としたパウダーを、複合体試料(1)と同一組成となるよう1対2の割合で、パウダーフレンドして試料とした。

(3) 刻板試料として、複合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、固と固を順序を逆に重合させたものを試料とした。即ち実施例1に記述した複合體化気について、アクリル酸エチル15部、メタクリル酸メチル7部よりなるモノマー混合物(混合物Ⅰに該当する)を1時間の間に追加し、終了後も加熱搅拌を1時間続ける、重合を実験的

終結させた後、メタクリル酸メチル80部(重合物Ⅰに該当する)を4時間の間に追加し、そのまま1時間と1分内に各物を60°Cに保つた後冷却して培養液回し、乾燥して得られた。

上記4点の試料は、粒子の大きさが、未ゲル化物の残存に影響を及ぼすことを考慮して、すべて、母は使用したポリ塩化ビニルと組成分布が同じになるよう調査した。

結果をまとめて第2表に示す。

第2表

比	例	記	本実験試料		外因試料	
			(1)	(2)	(3)	(4)
Bの調査方法の説明						
混合物Ⅰ	混合物Ⅱ	メタクリル酸メチル	84	44	BD	58
混合物Ⅱ	混合物Ⅰ	メタクリル酸エチル	18	18	18	16
		メタクリル酸メチル	7	7	7	7

-24-

-25-

IIの8アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル(メチルエステルは除く)とメタクリル酸メチルとの比率を変えて、複合体試料例-12を得た。実施例1と同様の試験を実施した。結果をまとめて第3表に示す。なお、実施例1で得た複合体試料(1)についての結果を併記する。

第3表

試	料	混合物Ⅰ中のモル比				混合物Ⅱのモル比	モル比
		0.5	0.6	0.6	0.5		
接	未ゲル化物	なし	なし	かなり多い	かなり多い	メタクリル酸エチル モノマー混合物Ⅰを 構成するモノマー	メタクリル酸エチル モノマー混合物Ⅱを 構成するモノマー
	ゲル化時間	0.8	0.4	1.6	1.2		
	ゲル化の程度	2	1	3	1		
物	全光吸收率(%)	77.0	72.0	71.0	74.0	メタクリル酸エチル モノマー混合物Ⅰを 構成するモノマー	メタクリル酸エチル モノマー混合物Ⅱを 構成するモノマー
	吸	4.5	4.5	(4.5)	4.5		
	半波長波長(μ)	515	567	555	490		
	76000	745	745	513	719		

(試1) 透明板に未ゲル化物が多く、墨の固定が不能

この結果より、本角明組成物は、複合物間の調査方法によつて、未ゲル化物のない、ゲル化時間の早い、ゲル化の程度のよいものを得るとがである。最もよきものは、(1)次に(2)の方法によるものである。

(実施例3)

実施例1と同様の操作を行い、複合物ⅠのIと(3)の各モノマー構成量は表5表の上のようにして、

試	料	本実験試料				外因試料			
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
混合物Ⅰ中のモノマー構成量									
混合物Ⅰ	メタクリル酸エチル	80	80	80	74	80	78	80	80
混合物Ⅱ	メタクリル酸エチル	18	18	18	18	18	18	18	18
	メタクリル酸メチル	7	7	6	10	7	7	7	7
	アクリル酸メチル	7	7	6	10	7	7	7	7
混合物Ⅱのモル比									
混合物Ⅰ	80/20/80/20	80/20/80/20	80/20/80/20	80/20/80/20	80/20/80/20	80/20/80/20	80/20/80/20	80/20/80/20	80/20/80/20

对照重合体試験用、母は重合物質中の S の含有量が少ないために、未ゲル化物を残しましたゲル化時間も遅く、对照重合体試験用、母は重合物質がのみであります。ヨメタクリル酸メチルを含むないために、透明性に劣り、未ゲル化物も残りやすい。本透明組成内で重合物質に飽和セロマーを使用した重合体試験用は、同等の効果をあげていることがわかる。本透明重合体試験用はいずれも加工性、透明性に優れていますがわかる。

- 27 -

(实施例 4)

実施例 1 と同様を操作を行ない、混合物例の(I)回の各モノマー採取量は第 4 表のようにして、混合物例の(I)と回の比率を変えて、高分子試料牌へとを博光。実施例 1 と同様試験を実施した。結果はまとめて第 4 表に示す。また、実施例 1 で得た重合体試料牌、例についての結果を併記する。

第三章

202

被検品 成形性	加工法	取扱い物	吸水率						吸水性		
			乾燥			加熱			吸水性		
			吸水率	吸水性	吸水性	吸水率	吸水性	吸水性	吸水性	吸水性	吸水性
成形性	アル化	アル化樹脂	2.1	4.6	6.7	6.5	8.8	12.0	14.0	15.5	16.0
		アル化の樹脂	1	2	3	3	5	9	1	3	2
透明性	金型法	金型法透明率	97.9	78.6	78.7	78.5	78.6	64.6	41.7	60.5	4.8
		吸水率	4.8	2.5	1.9	2.0	1.9	1.9	3.7	1.5	1.5
		吸水性	74.0	61.8	53.8	52.0	42.7	2.8	6.0	21.8	0
			74.0	74.5	73.8	72.6	73.8	74.0	65.0	52.0	48.0

(注1) 透明板にアルカリ化物が多く、透明の測定が不能

（達2）透明板が白濁しているため、量値の認定
が不能

この結果より複合物BのIをおよびIIの量は、Iとして、50及至99部、IIとして50～75部が最適の点では適度しい。

(五)

実験例1の方法で重合体試料IDを作り、以下の試験を行なった。对照試料として、重合体試料ID

左官まちいものと比較した。

約半分強化ビニル(平均露合既1040)100%露合上に繊維メルカウチド系安定剤5%露合上にステアリン酸ナウチ1%に露合体試料を10%露合し、140℃でロール露練を行つたところ、容易にロールへ着付く、透明なシートを得た。このシートは折り曲げても切れなかつた。露合体試料を含まない粗成物は140℃ではロールへの着付に時間がかかり、得られたシートは折り曲げると必ず切れで、強化不足である。充分な強度を持つシートを得るには155℃のロール温度が必要である。

また、ポリ塩化ビニル(平均重合度2500)を使用した場合にも、充分な強さを持つシートを得るためのロール温度は約15°Cの違いがあった。又、ポリ塩化ビニル(平均重合度760)を使用して、(b)の配合で、複合体試料街を10部複合し、155

℃ローラル混練を5分行い、0.5-厚みのシートを得た。このシートは160℃に加温後、真空成形を行なつたところ、深模りが可能であつた。重合体試料山を含まない粗成物は、真空成形で、破れがひどく成形不能であつた。これらのシートを165℃にてプレスを行ない、切削加工して得られたオフ2号ダンベル試験片の引張强度100-140℃における破断時の伸びは、重合体試料山を含むものが、200%であるのに對し、重合体試料山を含まないものは65%であつた。

純ポリ塩化ビニル(平均重合度460)87部および耐候性強化剤(メタクリル酸メチルーラタジエシースチレン共重合樹脂:カネエースヨー-12、純瀬化学工業製)13部およびオクチル鉛メルカバド系安定剤1.5部、大豆油のエチオシ化物1.5部、ステアリン酸ブチル1.0部、および脂肪酸のポリグリコールエステル0.5部に重合体試料山

-51-

-52-

であり、混練されたものは、ゲル化が不充分であつた。

鉛塩系含量6.6%の後塩素化ポリ塩化ビニル(平均重合度800)100部および鉛系安定剤3部および金剛石粉3部に重合体試料山を5部混合し、6.5mmの押出機(2/D22, 0.R. 5.5)を使用して、中型パイプを押出した。この結果、表面状態の良好な、成くゲル化の進んだパイプを得ることができた。重合体試料山を含まないものは、パイプ表面に光沢のないかすれた部分の多い、かつ光沢のないものしか得られなかつた。本発明組成物は塩化ビニル系樹脂が後塩素化ポリ塩化ビニルであつても、ゲル化を容易にするとことがわかる。

特許出願人
純瀬化学工業株式会社
代理人
弁理士 池野 喜一
同 市 村 邦 三

-35-

山2部を混合し、プローブ形の試験を実施した。重合体試料山を2部含むものは、プローブ形の運転開始後5時間経過しても、プローブの外観に変化はなく、未ゲル化物のない、表面光沢の良い紙が得られた。しかし重合体試料山を含まないものは、運転開始後約1時間で表面光沢のない紙となつた。このことは、重合体試料山を含む本発明組成物は、長時間安定な生産ができるこことを意味している。

□鉛塩ビニル含量6.6%の塩化ビニル系共重合樹脂(平均重合度900)100部および鉛メルカバド系安定剤3部およびステアリン酸ブチル1部に重合体試料山を5部混合し、グラパンダー、プラストラフにて、加工性を確認したところ、ゲル化時間は約1分であつた。また混練されたものは成くゲル化しており、未ゲル化物もなかつた。重合体試料山を含まないものは、ゲル化時間が10分

5.添付書類の目録

(1) 請書副本 1通
(2) 明細書 1通
(3) 委任状 1通

4.前記以外の発明者、代理人

(1) 発明者 神戸市兵庫区吉田町1丁目32号地
　　新　　築
神戸市兵庫区吉田町1丁目32号地
　　新　　築
(2) 代理人 大阪市北区中之島3丁目5号地
　　純瀬化学工業株式会社内
(6509)弁理士 市 村 邦 三

昭和46年11月16日

特許庁長官 井上武久 殿

1. 事件の表示 特願昭46-14975

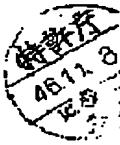
2. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区中之島3丁目5番地
(694) 鮎湖化学工業株式会社

代表取締役 井上徳治



4. 代理人 大阪市北区中之島3丁目5番地

鮎湖化学工業株式会社内

(6932) 斎藤士郎 野真一



同 所

(6909) 斎藤士郎 村幸三



5. 補正の対象

(A) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

(B) 明細書の「特許請求の範囲」の欄

(別紙)

(1)

2. 特許請求の範囲

1. (A) ポリ塩化ビニル成は、少なくとも80% (重量も以下同じ)の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体との共重合体、または後塩化ポリ塩化ビニル100部 (重量部、以下同じ)と、(B) メタクリル酸メチル(B)50~99部をまづ乳化重合し、その生成高分子ラテックスの存在下に、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル (メタクリル酸メチルを除く)の復位量と、メタクリル酸メチル側の劣位量と、さらにヨウ素と共重合可能な他種の単量体側の単量体0.1~0.5部合計量の20%以下量とからなる単量体混合物を乳化重合させて得られる二段重合物0.1~100部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

2. (B) ポリ塩化ビニル成は、少なくとも80%の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体との

6. 補正の内容

A) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄の補正

(1) 明細書第5頁第16行目

「をまで」を「をまづ」に訂正します。

(2) 明細書第16頁第17行目

「加熱搅拌をし」の「し」を削除します。

(3) 明細書第17頁第2行目

「メタクリル酸メチル」を「メタクリル酸メチル」に訂正します。

(4) 明細書第17頁第12行目

「物(I)該当する」を「物(I)に該当する」に訂正します。

(5) 明細書第21頁第14行目

「合体試料(1)、(2)に」を「合体試料(2)、(3)に」に訂正します。

(6) 明細書第21頁第17行目

「三合体試料(3)に」を「三合体試料(4)に」に訂正します。

(7) 明細書第35頁第10から11行目

「光沢のない」を「全面の光沢の少ない」に訂正します。

(B) 特許請求の範囲の補正については「別紙の通り」です。
(2)

共重合体、または後塩化ポリ塩化ビニル100部と、(B)乳化重合で得られたポリメタクリル酸メチル(B)50~99部と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル (メタクリル酸メチルを除く)の復位量と、メタクリル酸メチル側の劣位量と、さらにヨウ素と共重合可能な他種の単量体側の単量体0.1~0.5部合計量の20%以下量とからなる単量体混合物を乳化重合させて得られた共重合体(B)50~1部とを(B)共にラテックス状態で混合した後、凝固させて得られた高分子混合物0.1~100部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

(3)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning these documents will not correct the image
problems checked, please do not report these problems to
the IFW Image Problem Mailbox.**